(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. Juli 2005 (28.07.2005)

PCT

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2005/068953 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000319
- (22) Internationales Anmeldedatum:

14. Januar 2005 (14.01.2005)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

G01J 3/46

(26) Veröffentlichungssprache:

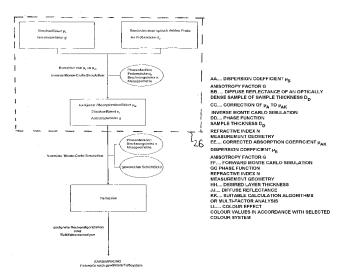
Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 10 2004 002 929.6 14. Januar 2004 (14.01.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DEGUDENT GMBH [DE/DE]; Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WENIGER, Kirsten [DE/DE]; Bahrenfelder Chaussee 30a, 22761 Hamburg (DE). CAPPIUS, Hans-Joachim [DE/DE]; Wiclefstr. 48, 10551 Berlin (DE). MÜLLER, Gerhard [DE/DE]; An der Rehwiese 8, 14129 Berlin (DE).
- (74) Anwalt: STOFFREGEN, Hans-Herbert; Friedrich-Ebert-Anlage 11b, 63450 Hanau (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: METHOD FOR DETERMINING COLOUR PERCEPTION IN MULTI-LAYER SYSTEMS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER FARBWAHRNEHMUNG BEI MEHRSCHICHTSYSTEMEN



- (57) Abstract: The invention relates to a method for determining the colour perception of multi-layer dispersive materials or biological materials for layer thicknesses that are respectively selective, by the determination of the diffuse reflectance based on the respective intrinsic optical parameter using Monte Carlo simulations and taking into consideration the measurement geometries, anisotropy and the dispersion phase function in order to correctly take into account the multiple internal dispersion of the material. The colour effect is calculated from the diffuse reflectance based on the various colour systems in accordance with different algorithms.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Farbwahrnehmung von aus mehreren Schichten aufgebauten streuenden Werkstoffen oder biologischen Materialien bei jeweils wählbaren Schichtdicken mit Ermittlung der Remission auf Basis der jeweiligen intrinsischen optischen Parameter mittels Monte-Carlo-Simulationen unter Einbeziehung der Messgeometrien, der Anisotropie und der Streuphasenfunktion zur korrekten Berücksichtigung der internen Materialvielfachstreuung. Dabei wird die Berechnung der Farbwirkung aus der Remission abhängig von den verschiedenen Farbsystemen nach unterschiedlichen Algorithmen durchgeführt.



### WO 2005/068953 A1



MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,

PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen. WO 2005/068953 PCT/EP2005/000319

### Beschreibung

### Verfahren zur Bestimmung der Farbwahrnehmung bei Mehrschichtsystemen

Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Bestimmung der Farbwirkung von streuenden Materialien wie Werkstoffen oder biologischen Substanzen eines Mehrschichtsystems, insbesondere einer Schichtabfolge in Zähnen oder dentalen Werkstoffen.

Ein Ziel der Bestimmung der Farbwahrnehmung ist eine Anpassung oder ein Abgleich der Farbwirkung von neuen Mehrschichtsystemen an vorhandene Mehrschichtsysteme, beispielsweise als Maßnahme der Qualitätssicherung oder bei der Entwicklung und Beurteilung neuer Materialien und deren Kombinationen. Dies gilt für Mehrschichtsysteme im Bereich von kosmetischen oder ästhetischen medizinischen Anwendungen, wie z. B. für Zahnersatz, bis hin zu technischen Gebieten, wie z. B. für Autolacke oder Kunststoffe. Die Farbwirkung eines Materialsystems ist abhängig von der Schichtdicke und der Rückstreuung (Remission) des Lichts und kann gemäß DIN 5033 nach dem Gleichheits-, Dreibereichs- oder Spektralverfahren nach unterschiedlichen Farbsystemen, wie z. B. CIELAB oder CIELUV, ermittelt werden. Genutzt werden beispielsweise Messgeräte wie Farbspektrometer oder Colorimeter sowie eine visuelle Abmusterung beispielsweise mittels spezieller Farbskalen, wie diese z. B. für den Bereich Zahnmedizin in der DE-A-196 46 923, der DE-A-101 21 553 oder der DE-A-100 23 840 beschrieben werden.

Aufgrund des bei Mehrschichtsystemen durchzuführenden technischen Herstellungsprozesses sowie der Kombination von Einzelschichten kann die Farbwirkung nicht direkt verglichen, sondern erst im nach hinein, also nach Fertigstellung bestimmt und beurteilt werden, wenn keine Farbkorrektur mehr möglich ist. Um eine gewünschte Farbwirkung zu erreichen und die jeweilige Farbwirkung bei variierenden Schichtdicken zu bestimmen oder vorauszusagen, sind daher meist zeit- und kostenaufwändige Mess- und Versuchsreihen seitens des Herstellers erforderlich, auch nach dem Prinzip trial und error. Um dies zu vermeiden, wird versucht, die Farbwirkung mit Hilfe von Simulationen zu berechnen. Dies kann für Einzelschichten und weniger komplexe Materialsysteme, die aufgrund ihrer als relativ homogen anzusehenden inneren Struktur nur eine molekulare Streuung aufweisen, mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden.

Eine solche Berechnung zur Vorhersage der Farbwirkung für unterschiedliche Schichtdicken wird - sowohl auf dem Gebiet der zahnmedizinischen Wissenschaft als auch im technischen Bereich wie in der Farbindustrie als Basis von, beispielsweise konzentrationsabhängigen, Farbrezeptierungsberechnungen - bisher mit Hilfe der als Stand der Technik geltenden und verwendeten Kubelka-Munk-Gleichung als eindimensionalem Modell zur Lösung der Strahlungstransportgleichung durchgeführt. Aus an Materialproben gemessenen Transmissions- oder Remissionseigenschaften werden damit der Absorptionskoeffizient A<sub>KM</sub> und Streukoeffizient S<sub>KM</sub> berechnet. Auf Basis von A<sub>KM</sub> und S<sub>KM</sub> können die Remissionsspektren für verschiedene Schichtdicken vorhergesagt werden, beispielsweise vor weißem oder schwarzem oder vor nach einem Farbsystem definiertem Hintergrund. Aus den Remissionsspektren lässt sich die Farbwirkung je nach angewendetem Farbsystem berechnen. Beispielsweise kann die Berechnung der Farbwirkung nach CIELAB nach der Norm DIN 5033 durch Umrechung der Remissionswerte in X, Y, Z-Normfarbwerte und nachfolgend in CIELAB-Werte ermittelt werden. Diese Umrechnung von gemessenen Remissionswerten in CIELAB-Werte ist auch in die Software von Farbspektrometern, wie sie in der Farbindustrie angewendet werden, integriert. Durch Vergleich der CIELAB-Werte und Berechnung des Farbabstands ΔE<sub>ab</sub> nach DIN-Norm 6074 können Farbunterschiede zwischen Proben der untersuchten Materialien ermittelt werden.

Mit der Kubelka-Munk-Gleichung können jedoch die Messgeometrien der für die Transmissions- oder Remissionsmessungen verwendeten Messgeräte nicht berücksichtigt werden und es werden vereinfachende, der Genauigkeit abträgliche, Annahmen ge-

troffen. Damit entstehen systematische Fehler, die sich in sichtbaren Farbunterschieden zwischen Simulationsergebnis und Wirklichkeit bemerkbar machen können. Der größte Nachteil der Kubelka-Munk-Theorie besteht jedoch darin, dass nur Vorgänge der Oberflächenreflexion berücksichtigt werden können. Dies wird in Fig. 1 beispielhaft am Lichtweg eines Photons 1 nach Reflexion des Lichts an der Oberfläche einer Materialschicht 2 vorgegebener Dicke dargestellt ist.

Mit der Kubelka-Munk-Gleichung können bei Mehrschichtsystemen, bei denen nicht molekulare, sondern strukturelle Streugeometrien vorliegen, die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse nicht mehr korrekt wiedergegeben werden. Denn hierbei kommt es durch den Schichtaufbau und die Strukturbesonderheiten zu einer Lichtausbreitung mit internen Vielfachstreuvorgängen im Material oder Werkstoff. Die Remission und damit die Farbwirkung ergeben sich aus einem sehr komplexen Zusammenspiel der optischen Eigenschaften der unterschiedlichen Inhaltsstoffe und Komponenten der Schichten aufgrund der Lichtausbreitung durch Streuung, Absorption und Brechung an Grenzschichten. Fig. 2 zeigt beispielhaft den Lichtweg eines Photons 1 sowie einen alternativen Lichtweg 1' nach multiplen Streuereignissen innerhalb mehrerer hintereinander liegender Materialschichten 2, 3, 4 unterschiedlicher Dicke und Art. Bei Anwendung der Kubelka-Munk-Gleichung sind daher für Mehrschichtsysteme mit Strukturstreuung wesentliche Abstriche bei der Genauigkeit der Vorhersage der Remission und somit der Farbwirkung hinzunehmen, die sich als visuell wahrnehmbare Unterschiede bemerkbar machen. Zur Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit der Remission und damit der Farbwirkung ist daher die Entwicklung eines Verfahrens erforderlich, das diese strukturell bedingte Vielfachstreuung korrekt und genau berücksichtigen kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zu Grunde, dass die Farbwahrnehmung für Mehrschichtsysteme aus Kombinationen verschiedener streuender Werkstoffe oder biologischer Materialien aus zusammengesetzten, unterschiedlichen Schichten mit verschiedenen optischen Eigenschaften für variierende Schichtdicken genauer als bisher berechnet und damit vorhergesagt werden kann, ohne jeweils immer wieder Proben, bestehend aus den kombinierten interessierenden Schichtdicken, herstellen und deren

Farbwirkung, beispielsweise in konventionellen Farbspektralphotometern, messen zu müssen.

Insbesondere soll die Farbwahrnehmung für Mehrschichtsysteme im dentalen Bereich berechnet bzw. vorhergesagt werden, wobei Schichtabfolgen in Zähnen wie Schmelz und Dentin in beliebiger Schichtstärke und dentale Werkstoffe wie Komposits und Keramiken von besonderem Interesse sind.

Zur Lösung des Problems sieht die Erfindung im Wesentlichen vor, dass mittels Monte-Carlo-Simulationen auf der Basis jeweiliger intrinsischer optischer Parameter der unterschiedlichen Materialien des Schichtsystems umfassend Streukoeffizient  $\mu_s$ , Anisotropiefaktor g und korrigierter Absorptionskoeffizient  $\mu_{ak}$  und unter Einbeziehung von jeweils Brechungsindex n, Dicke d der jeweiligen Schicht sowie Streuphasenfunktion der einzelnen Materialien die Remission des Mehrschichtsystems berechnet wird.

Dabei können die intrinsischen optischen Parameter auf Basis von spektrometrischen Messungen ermittelt oder aus einer Datenbank entnommen werden.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren vorgeschlagen, mit dem die visuelle Wahrnehmung der Farbe von Mehrschichtsystemen oder die Ergebnisse deren messtechnischer Erfassung, wie beispielsweise durch Farbspektrometer, ausreichend genau bestimmt bzw. vorhergesagt werden können. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass bei Vorliegen von strukturellen Streugeometrien in Mehrschichtsystemen mit Simulationsrechnungen nach dem Prinzip der Monte-Carlo-Simulation als dreidimensionalem Lösungsansatz der Strahlungstransportgleichung und eines anschließenden speziellen Korrekturverfahrens eine korrekte und wesentlich genauere Bestimmung der Farbwahrnehmung als bisher möglich ist.

Als Ausgangsdaten für die erfindungsgemäße Lösung dienen die optischen Eigenschaften der jeweiligen im Mehrschichtsystem enthaltenen Werkstoffe oder biologischen Materialien in Form der intrinsischen optischen Parameter Absorptionskoeffizient  $\mu_a$ , Streukoeffizient  $\mu_s$  und Anisotropiefaktor g.

Zur Ermittlung der intrinsischen optischen Parameter - auch bezeichnet als mikroskopische Parameter -, die unabhängig von der Materialdicke sind, können Verfahren zur Anwendung gelangen, die aus der Gewebeoptik für Dosimetrieberechnungen bei medizinischen Lasertherapien bekannt sind. So kann mit Hilfe einer inversen Monte-Carlo-Simulation aus den in einem Ulbricht-Kugel-Spektrometer an Proben mit einer zuvor ermittelten geeigneten Probendicke d gemessenen makroskopischen optischen Parametern wie der diffusen Remission  $R_d$ , der totalen Transmission  $T_t$  sowie der diffusen Transmission  $T_d$  oder der kollimierten Transmission  $T_c$  eine Berechnung erfolgen.

Insbesondere ist vorgesehen, dass die intrinsischen optischen Parameter Streukoeffizient  $\mu_s$ , (unkorrigierter) Absorptionskoeffizient  $\mu_a$  sowie Anisotropiefaktor g eines Materials auf der Basis der makroskopischen optischen Parameter des Materials in Form von insbesondere diffuser Remission  $R_d$ , diffuser Transmission  $T_d$  und/oder totaler Transmission  $T_t$  und/oder kollimierter Transmission  $T_c$  unter Berücksichtigung der Streuphasenfunktion des Materials, Dicke d einer bei der Bestimmung der makroskopischen Parameter verwendeten Schicht des Materials und Brechungsindex n des Materials mittels inverser Monte-Carlo-Simulation berechnet werden.

Sodann kann für jedes Material auf der Basis der beiden intrinsischen optischen Parameter Streukoeffizient  $\mu_s$  und Anisotropiefaktor g sowie der Remission einer aus dem Material bestehenden optisch dichten Schicht einer Dicke  $d_D$  und unter Berücksichtigung zumindest der Dicke  $d_D$ , der Streuphasenfunktion und des Brechungsindex n des Materials mittels inverser Monte-Carlo-Simulation der korrigierte Absorptionskoeffizient  $\mu_{ak}$  berechnet werden. Der Streukoeffizient  $\mu_s$  sowie der Anisotropiefaktor g sind bereits aus zuvor erfolgter Berechnung bekannt.

Mit anderen Worten erfolgt erfindungsgemäß eine Korrektur des berechneten Absorptionskoeffizients  $\mu_a$  mit Hilfe der Remissonswerte einer optisch dichteren Probe der Probendicke  $d_D$  des zu untersuchenden Materials zusammen mit den ermittelten Werten von  $\mu_s$  und g in einer erneuten inversen Monte-Carlo-Simulation zum korrigierten Absorptionskoeffizient  $\mu_{ak}$ . Durch diesen Schritt wird die Genauigkeit der Berechnung der Farbwirkung wesentlich erhöht.

Die Absorption kann umso genauer bestimmt werden, je größer die Dicke einer Schicht ist. Für die Bestimmung der Ausgangsdaten µa, µs und g kann jedoch bei der spektrometrischen Messung keine optisch dichte Probe verwendet werden, da für diesen Simulationsvorgang ein gewisser Prozentsatz an kollimierter Transmission, also Lichtdurchlässigkeit, erforderlich ist.

6

Die Daten zu den intrinsischen optischen Parametern können in Erweiterung des Erfindungsgedankens materialabhängig in einer Datenbank bereitgestellt werden. Mit dem Aufbau einer solchen Datenbank, die die intrinsischen optischen Parameter μ<sub>ak</sub>, μ<sub>s</sub> und g für unterschiedliche Materialien oder biologische Substanzen oder dentale Materialien enthält, kann auf diese Werte zurückgegriffen werden, so dass bei Verwendung dieser Materialien in einem Mehrschichtsystem für die Bestimmung von dessen Farbwirkung keine spektrometrischen Messungen mehr erforderlich sind.

Nachfolgend lassen sich auf der Basis von µak, µs und g durch eine Vorwärts-Monte-Carlo-Simulation die Remission für ein Mehrschichtsystem bei einer wählbaren Wellenlänge und jeweils wählbaren Dicken der im Mehrschichtsystem enthaltenen Schichten berechnen. Anstelle der Remission ist auch die Berechnung der Transmission möglich. Die wellenlängenabhängigen Werte der Remission können mittels geeigneter Algorithmen in Farbwerte wie z. B. die Koordinaten nach CIELAB oder anderer Farbsysteme transformiert werden. Möglich ist auch die Anwendung der Multifaktorenanalyse zur Ermittlung der Farbwirkung nach neuen, alternativen Farbsystemen.

Die Berechnung der Farbwirkung ist außerdem für unterschiedliche und frei wählbare Messgeometrien möglich.

Mit dem beschriebenen Vorgehen kann damit die Farbwirkung für ein Mehrschichtsystem als Kombination von verschiedenen Materialien wie biologische Materialien oder insbesondere zahnmedizinische oder -technische Schichtabfolgen für variierende Schichtdicken der Einzelschichten mit sehr viel höherer Genauigkeit als bisher bestimmt werden, da zum einen die in den unterschiedlichen Schichten durch die interne Strukturstreuung hervorgerufenen multiplen Streuereignisse korrekt berechnet werden können und die Genauigkeit zum anderen durch die Bestimmung des korrigierten Absorptionskoeffizienten  $\mu_{ak}$  weiter erhöht wird. Somit ist es möglich, die Farbwirkung für Mehrschichtsysteme so genau vorherzubestimmen, dass keine visuellen Unterschiede mehr wahrgenommen werden. Damit kann bei bekanntem Materialverhalten schon vor der Herstellung eines Mehrschichtsystems dessen Farbwirkung für wählbare Schichtdickenzusammensetzungen präzise vorhergesagt werden. Außerdem kann die Messgeometrie berücksichtigt werden und somit auch das Ergebnis von schichtdickenabhängigen Messungen in unterschiedlichen Spektrometern, beispielsweise von Remissionsmessungen in Farbspektrometern vorhergesagt werden.

Besonders geeignet ist das Verfahren für die Anwendung bei Mehrschichtsystemen in der Zahnmedizin für die Ermittlung der Farbe von dentalen Restaurationsmaterialien und Zahnfarbe, bei denen aufgrund der zu unterscheidenden sehr feinen Farbabstufungen von beispielsweise rötlichem, gelblichem oder gräulichem Weiß eine besonders hohe Genauigkeit erforderlich ist. Sowohl Zähne, als auch Zahnersatzmaterialien zeigen einen Schichtaufbau und Komplexe innere Streugeometrien aufgrund ihrer strukturellen Zusammensetzung. Zähne bestehen aus den Zahnhartsubstanzen Schmelz und Dentin mit Prismen- bzw. röhrchenartiger Tubulistruktur, Zahnersatzmaterialien werden zur Nachahmung des resultierenden optischen Eindrucks für eine optimale Ästhetik ebenfalls aus Schichten unterschiedlicher Opazität zusammengesetzt mit einem komplexen Aufbau aus in einer Matrix eingelagerten Füllkörpern unterschiedlichster Art und Formen.

Das beschriebene Verfahren, das sich dadurch auszeichnet, dass die Berechnung der Remission für Mehrschichtsysteme mit hintereinander liegenden unterschiedlichen Materialschichten wählbarer Schichtdicke und Eigenschaften mittels Monte-Carlo-Simulationen auf Basis der intrinsischen optischen Parameter mit einem korrigierten Absorptionskoeffizient  $\mu_{ak}$ , Streukoeffizient  $\mu_s$  und Anisotropiefaktor g sowie des Brechungsindex n und der Einbeziehung der Streuphasenfunktion zur Berücksichtigung der internen Vielfachmaterialstreuung erfolgt, ist jedoch auf alle anderen Mehrschichtsysteme mit Strukturstreuung, sowohl im Bereich biologischer als auch technischer oder

anderer Systeme anwendbar. Dabei kann auch die Farbwirkung von z. B. nicht in einer geraden sondern in einer gekrümmten Ebene verlaufenden Schichten berechnet bzw. vorhergesagt werden.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen -für sich und/oder in Kombination -, sondern auch aus der nachfolgenden Beschreibung von der Zeichnung zu entnehmenden Ausführungsbeispielen.

Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Lichtwegs nach Oberflächenreflexion an einer Materialschicht,
- Fig. 2 schematische Darstellungen von Lichtwegen in Materialschichten,
- Fig. 3 eine Prinzipdarstellung eines Probenraums mit Ulbricht-Kugel,
- Fig. 4 ein Ablaufdiagramm zur Berechnung intrinsischer optischer Parameter,
- Fig. 5 ein Ablaufdiagramm zur inversen Monte-Carlo-Simulation und
- Fig. 6 ein Ablaufdiagramm zur Berechnung der Remission und nachfolgend der Farbwirkung eines Mehrschichtsystems.

Um die Farbwirkung von streuenden Schichten unterschiedlicher Materialien auf der Basis von Remissionsspektren zu bestimmen, werden erfindungsgemäß intrinsische (mikroskopische) optische Parameter Absorptionskoeffizient  $\mu_a$ , Streukoeffizient  $\mu_s$ , Anisotropiefaktor g der Materialien ermittelt - sei es aufgrund von Berechnungen auf der Basis von experimentell ermittelten makroskopischen optischen Parametern, sei es unter Berücksichtigung von von Datenbanken zu entnehmenden Werten -, auf deren Basis Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt werden. Bei der Monte-Carlo-Simulation

handelt es sich um ein für die Lösung von Gleichungssystemen und statistischen Prozessen angewendetes numerisches Verfahren mit hoher Genauigkeit.

So können mittels einer inversen Monte-Carlo-Simulation mit Hilfe einer z. B. von Roggan entwickelten Simulationssoftware WinFit 32, Version 5.2. intrinsische optische Parameter auf der Basis gemessener makroskopischer optischer Parameter berechnet werden. Zur Messung der makroskopischen optischen Parameter kann ein Ulbricht-Kugel-Spektrometer in Form eines Zweistrahl-Spektrometers benutzt werden, wie dies prinzipiell der Fig. 3 zu entnehmen ist.

So ist in Fig. 3 ein Probenraum 10 dargestellt, in dem eine Ulbricht-Kugel 12 angeordnet ist. Ferner sind Referenzstrahl 14 und Probenstrahl 16 eingezeichnet. Der Referenzstrahl 14 wird über Spiegel S3', S4' und S5' in die Ulbricht-Kugel 12 zur Kalibrierung auf einen Referenzstandard 18 geführt. Ulbricht-Kugel 12 und Referenzstandard 18 können aus Spektralon bestehen, wodurch eine 99,8 % ige Reflexion des Lichts für eine nahezu verlustfreie Detektion der Photonen ermöglicht wird.

Der Probenstrahl 16 gelangt über Spiegel S1' und S2' nach Durchgang durch eine wählbare strahlenfokussierende optische Linse 20 auf eine nicht dargestellte Probe einer Dicke d und in die Ulbricht-Kugel 12. Durch die automatisch bei jedem Messwert nacheinander folgende Abgabe von Probenstrahl 16 und Referenzstrahl 14 wird eine Normierung der Messwerte durchgeführt. Daraus resultiert die Bezeichnung Zweistrahl-Spektrometer.

Die Probe wird im Probenhalter entweder am Transmissionsport 22 oder am Remissionsport 24 der Ulbricht-Kugel 12 befestigt, je nachdem, ob Vorwärts- oder Rückwärts- Streuung gemessen werden soll. Die jeweils gewählte optische Linse 20 regelt die Fokussierung des Lichtspots auf Transmissions- und Remissionsport 22, 24.

Mit einer entsprechenden Anordnung können sodann die makroskopischen optischen Parameter diffuse Remission  $R_d$ , diffuse Transmission  $T_d$  und totale Transmission  $T_t$  gemessen werden. Alternativ kann bei Verwendung eines anderen entsprechend aufge-

bauten Ulbricht-Kugel-Spektrometers - oder einem experimentellen Aufbau mit Ulbricht-Kugel - neben  $R_d$  und  $T_t$  statt der diffusen Transmission  $T_d$  auch die kollimierte Transmission  $T_c$  gemessen werden. Die entsprechenden makroskopischen optischen Parameter sind wie folgt definiert. Beim Auftreffen eines Lichtstrahls bildet sich eine für das jeweilige Medium spezifische Verteilung der Photonen im Bestrahlungsvolumen aus. Ein Teil der Strahlung wird absorbiert. Ein weiterer Teil der Photonen wird im Medium gestreut. Diese Streuung kann unterteilt werden in Rückstreuung als diffuse Remission  $R_d$  und in Vorwärtsstreuung als diffuse Transmission  $T_d$ . Bei geringer Schichtdicke werden auch Photonen ohne vorherige Streuereignisse als kollimierte Transmission  $T_c$  transmittiert. Die Summe aus kollimierter und diffuser Transmission ergibt die totale Transmission  $T_t$  ( $T_d + T_c = T_t$ ). Diese makroskopischen Parameter sind wellenlängen-, material- und schichtdickenabhängig.

Für Materialien, die in Schichtsystemen zum Einsatz gelangen, werden entsprechende makroskopische optische Parameter bestimmt. Aus den makroskopischen optischen Parametern diffuser Remission  $R_d$ , diffuser Transmission  $T_d$  und/oder totaler Transmission  $T_t$  und/oder kollimierter Transmission  $T_c$  - zwei von den Transmissionsparametern müssen bekannt sein  $(T_d + T_c = T_t)$  - werden sodann durch inverse Monte-Carlo-Simulation die intrinsischen optischen Parameter des Materials bestimmt, und zwar Absorptionskoeffizient  $\mu_a$ , Streukoeffizient  $\mu_s$  und Anisotropiefaktor g. Dabei werden bei der inversen Monte-Carlo-Simulation zusätzlich Streuphasenfunktion des Materials, Probendicke d des Materials, Brechungsindex n des Materials und Messgeometrie berücksichtigt.

Messgeometrie bedeutet bei der Verwendung eines Ulbricht-Kugel-Spektrometers z. B. Probengeometrie, Blendendurchmesser, Kugelparameter, Strahlendivergenz und Durchmesser des Lichtspots. Mit anderen Worten werden die bei der Messung vorhandenen geometrischen und optischen Verhältnisse in der Simulation berücksichtigt, so dass systematisch Fehler vermieden werden und die Genauigkeit der Simulation erhöht wird. Insbesondere können durch die Berücksichtigung der Messgeometrie z. B. auch seitliche Verluste von Photonen an Probengrenzflächen mit einbezogen werden.

Eine eindeutige Bestimmung der intrinsischen optischen Parameter erfordert die Messung von drei unabhängigen Werten wie R<sub>d</sub>, T<sub>t</sub> und T<sub>c</sub> bzw. T<sub>d</sub>.

Als Streuphasenfunktion kann die Henyey-Greenstein-Phasenfunktion oder die Reynolds-McCormick-Phasenfunktion verwendet werden. Andere geeignete Streuphasenfunktionen, die für das jeweilige Material typisch sind, können gleichfalls in Betracht gezogen werden.

Die Streuphasenfunktion kann neben einer mathematischen Formel auch aus einer "look up table" bestehen, also Bestimmung der Streuwahrscheinlichkeit über den Winkel zwischen der Richtung des Photons zum Streuereignis und der Richtung nach dem Streuereignis. Damit kann für jedes Material eine passende Streuphasenfunktion bestimmt werden. Dabei kann eine Streuphasenfunktion durchaus für mehrere Materialien passen, also nicht eindeutig auf ein Material beschränkt sein. Die Heney Greenstein-Funktion wird beispielsweise gerne für eine Vielzahl biologischer Gewebe verwendet. Wenn g besonders hoch ist, kann es jedoch von Vorteil sein, die Reynolds-McCormick-Funktion zu verwenden.

Die inverse Monte-Carlo-Simulation ist noch einmal der Fig. 5 zu entnehmen. Prinzipiell arbeitet die inverse Monte-Carlo-Simulation derart, dass von intrinsischen optischen Parameterwerten ausgegangen wird, die sodann auf die gemessenen oder zur Verfügung gestellten makroskopischen optischen Parameter zurückgerechnet werden. Ergibt sich sodann eine Differenz kleiner als eine Fehlergrenze, so werden die zu Grunde gelegten intrinsischen optischen Parameter akzeptiert.

Entsprechend können für in Frage kommenden Materialien die intrinsischen optischen Parameter bestimmt werden.

Soll zum Beispiel die Remission und damit die Farbwirkung eines drei unterschiedliche Materialschichten 2, 3, 4 umfassenden Systems gemäß der Fig. 2 bestimmt, d. h. vorausgesagt werden, werden die intrinsischen optischen Parameter eines jeden Materials sodann einer Vorwärts-Monte-Carlo-Simulation zugrunde gelegt. Ferner werden bei

dieser Simulation die Messgeometrien sowie für jedes Material jeweils die Streuphasenfunktion der Materialien und der Brechungsindex n der Materialien berücksichtigt. Ferner gehen die Dicken d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, d<sub>3</sub> der Schichten 2, 3, 4 ein. Die Dicke einer jeden Schicht an sich ist dabei konstant.

Aus der Vorwärts-Monte-Carlo-Simulation ergibt sich sodann eine wellenlängenabhängige Remission, aus der durch geeignete Rechenalgorithmen oder Multifaktorenanalyse die Farbwirkung, also Farbwerte nach gewähltem Farbsystem wie CIELAB berechnet werden.

Um eine höhere Genauigkeit zu erzielen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass der Absorptionskoeffizient korrigiert wird; denn bei den gemäß Fig. 3 durchgeführten Messungen müssen die Proben eine Dicke aufweisen, die eine Transmission von Licht ermöglicht. Die Absorption kann jedoch umso genauer bestimmt werden, je größer die Dicke einer Schicht ist. Daher werden der Streukoeffizient μ<sub>s</sub> und der Anisotropiefaktor g, die mittels inverser Monte-Carlo-Simulation entsprechend der Fig. 4 und 5 berechnet worden sind, sowie die Remission einer optisch dichten Probe der Probendicke d<sub>D</sub> einer weiteren inversen Monte-Carlo-Simulation zugrunde gelegt, aufgrund der nunmehr ein korrigierter Absorptionskoeffizient μ<sub>ak</sub> ermittelt wird. Bei der Simulation werden ebenfalls Streuphasenfunktionen des Materials, Probendicke d<sub>D</sub>, Brechungsindex n des Materials sowie die Messgeometrie berücksichtigt. Dies ergibt sich aus dem oberen Teil der Fig. 6.

Für ein Mehrschichtsystem wird infolge dessen die im Bereich 26 des Ablaufdiagramms gemäß Fig. 6 prinzipiell dargestellte Berechnung entsprechend der Anzahl der Schichten bzw. unterschiedlichen Materialien durchgeführt, um sodann gemäß zuvor erfolgter Erläuterungen auf der Basis der entsprechenden materialspezifischen intrinsischen optischen Parameter, also korrigierter Absorptionskoeffizient  $\mu_{ak}$ , Streukoeffizient  $\mu_s$  und Anisotropiefaktor g der Materialien die Remission des Schichtsystems durch Vorwärts-Monte-Carlo-Simulation zu berechnen, wobei von den verschiedenen Materialien deren Streuphasenfunktion, Brechungsindizes  $n_x$  sowie Schichtdicken  $d_x$  und Anzahl x der Schichten berücksichtigt werden, gegebenenfalls ergänzend die Messgeometrie.

## WO 2005/068953 PCT/EP2005/000319

Somit wird die Remission des Gesamtsystems aller Schichten in ihrer geometrischen Abfolge berechnet, so dass erwähntermaßen die Phasenfunktionen und Brechungsindizes der Materialien der Schichten gewünschter Schichtdicken und Anzahl der Schichten zu berücksichtigen sind. Die Farbwirkung ergibt sich sodann aus der Remission nach z. B. DIN 5033 Farbmessung Teil 1 - 9, Beuth Verlag Berlin, 1979 – 1992.

### Liste der Bezugszeichen

1	Lichtweg
1'	alternativer Lichtweg
2	erste Materialschicht
3	zweite Materialschicht
4	dritte Materialschicht
10	Probenraum
12	Ulbricht-Kugel
14	Referenzstrahl
16	Probenstrahl
15', 52', 53', 54', 55'	Spiegel
18	Referenzstandard
20	Linse
22	Transmissionsport
24	Remissionsport
26	Bereich der Fig. 6
$\Delta E_{ab}$	Farbabstand nach CIELAB
$\mu_a$	Absorptionskoeffizient
$\mu_{ak}$	korrigierter Absorptionskoeffizient
$\mu_s$	Streukoeffizient
$A_{KM}$	Kubelka-Munk-Absorptionskoeffizient
$d, d_1, d_2, d_3$	Probendicke
$d_D$	Probendicke einer optisch dichten Probe
g	Anisotropiefaktor
n	Brechungsindex
$R_d$	diffuse Remission
$S_{KM}$	Kubelka-Munk-Streukoeffizient
$T_c$	kollimierte Transmission
$T_d$	diffuse Transmission
$T_t$	totale Transmission

### Ansprüche

- Verfahren zur Bestimmung der Farbwirkung von streuenden Materialien wie Werkstoffen oder biologischen Substanzen eines Mehrschichtsystems, insbesondere einer Schichtabfolge in Zähnen oder dentalen Werkstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass mittels Monte-Carlo-Simulationen auf der Basis jeweiliger intrinsischer optischer Parameter der unterschiedlichen Materialien des Schichtsystems umfassend Streukoeffizient μ<sub>s</sub>, Anisotropiefaktor g und korrigierter Absorptionskoeffizient μ<sub>ak</sub> und unter Einbeziehung von jeweils Brechungsindex n, Dicke d der jeweiligen Schicht sowie Streuphasenfunktion der einzelnen Materialien die Remission des Mehrschichtsystems berechnet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass die intrinsischen optischen Parameter auf Basis von spektrometrischen
   Messungen ermittelt werden.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1,d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,dass die intrinsischen optischen Parameter aus einer Datenbank entnommen werden.

4. Verfahren nach zumindest Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

dass die intrinsischen optischen Parameter Streukoeffizient  $\mu_s$ , unkorrigierter Absorptionskoeffizient  $\mu_a$  sowie Anisotropiefaktor g eines Materials auf der Basis der makroskopischen optischen Parameter des Materials in Form von diffuser Remission  $R_d$  sowie diffuser Transmission  $T_d$  und/oder totaler Transmission  $T_t$  und/oder kollimierter Transmission  $T_c$  unter Berücksichtigung der Streuphasenfunktion des Materials, Dicke d einer bei der Bestimmung der makroskopischen Parameter verwendeten Schicht des Materials und Brechungsindex n des Materials mittels inverser Monte-Carlo-Simulation berechnet werden.

5. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass für jedes Material auf der Basis der intrinsischen optischen Parameter Streukoeffizient μ<sub>s</sub>, unkorrigierter Absorptionskoeffizient μ<sub>a</sub>, Anisotropiefaktor g sowie Remission einer aus dem Material bestehenden optisch dichten Schicht einer Dicke d<sub>D</sub> und unter Berücksichtigung zumindest der Dicke d<sub>D</sub>, der Streuphasenfunktion und des Brechungsindex n des Materials mittels inverser Monte-

Carlo-Simulation der korrigierte Absorptionskoeffizient  $\mu_{ak}$  berechnet wird.

6. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, da durch gekennzeichnet, dass für das aus unterschiedlichen Materialien bestehende Schichtsystem auf der Basis des korrigierten Absorptionskoefffizienten μ<sub>ak</sub>, des Streukoffizienten μ<sub>s</sub> und des Anisotropiefaktors g eines jeden Materials unter Berücksichtigung von zumindest der Streuphasenfunktion, des Brechungsindex n und Dicke d jeder Schicht sowie Schichtreihenfolge mittels Vorwärts-Monte-Carlo-Simulation die Remission des Schichtsystems berechnet wird.

- 7. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, da durch gekennzeichnet, dass bei der Berechnung der intrinsischen optischen Parameter mittels der Monte-Carlo-Simulation bei der experimentellen Bestimmung der makroskopischen optischen Parameter Messparameter und/oder Messgeometrien berücksichtigt werden.
- 8. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dad urch gekennzeichnet, dass aus der Remission die Farbwirkung berechnet wird.
- Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass die Berechnung der Farbwirkung aus der Remission mittels Algorithmen oder Multifaktorenanalyse erfolgt.
- 10. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
   d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
   dass die Berechnung der Farbwirkung unter Berücksichtigung geometrischer Erstreckung wie Krümmung des Schichtsystems erfolgt.

Fig. 1

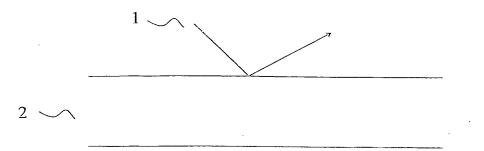
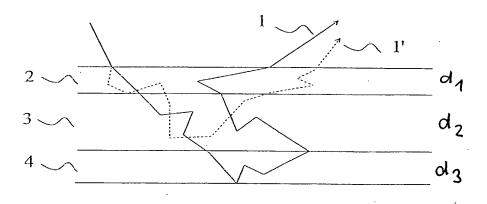


Fig. 2



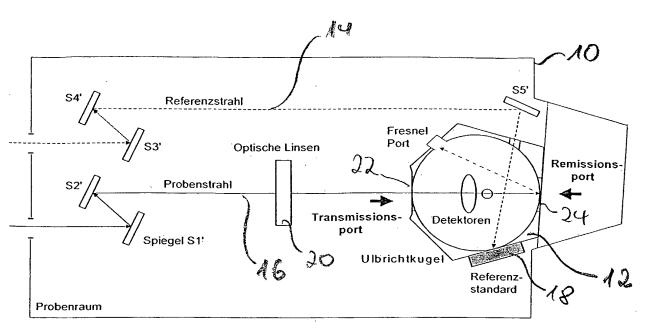


Fig. 3

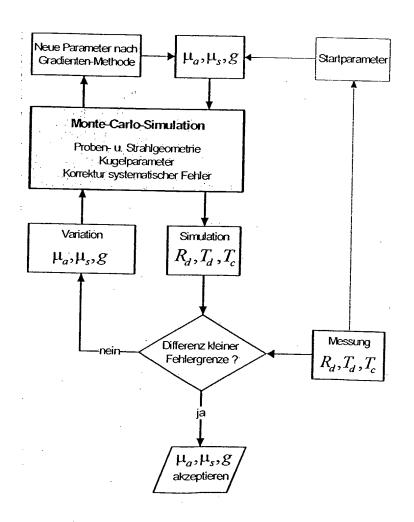


Fig.5

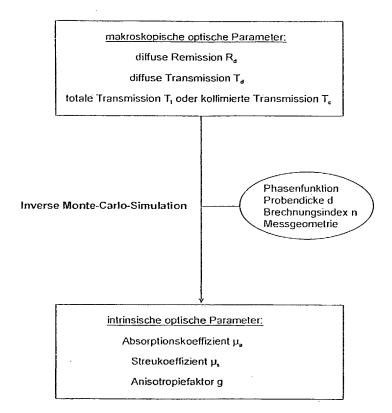
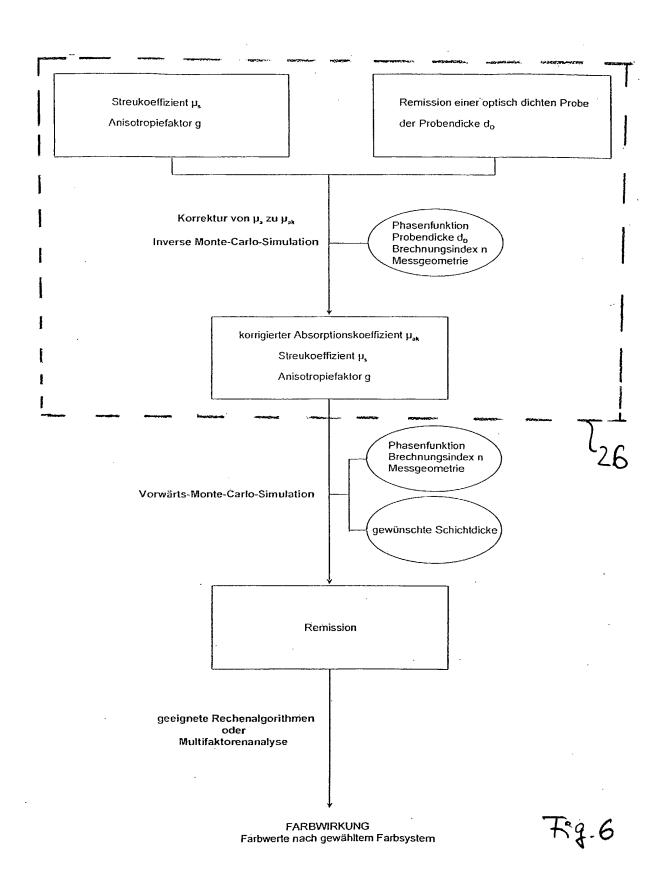


Fig. 4





Interrenal Application No PCT/EP2005/000319

A. CLASSIFIC	ATION OF	SUBJECT	MATTER
IPC 7	G01J3/	<sup>7</sup> 46	

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7-601J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BIOSIS, INSPEC, WPI Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
х	SHIMADA M ET AL: "Melanin and booncentration in a human skin mode studied by multiple regression at Assessment by Monte Carlo simulate PHYSICS IN MEDICINE AND BIOLOGY, vol. 46, no. 9, September 2001 (2 pages 2397-2406, XP002325296 ISSN: 0031-9155 page 2398, paragraph 2.2 - page 2	del nalysis: tion" 2001-09),	1-10
X	US 2003/223060-A1-(GRAF JOHN FREI AL) 4 December 2003 (2003-12-04) paragraphs '0022!, '0033!, '003		1-10
A	US 5 717 605 A (KOMIYA ET AL) 10 February 1998 (1998-02-10) abstract 	-/	- 1–10
	<u> </u>		
X Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed i	n annex.
"A" docume consid "E" earlier of filling of the citation "O" docume other of the citation of t	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another nor other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but and the priority date claimed	<ul> <li>*T* later document published after the interest or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention</li> <li>*X* document of particular relevance; the considered novel or cannot involve an inventive step when the do</li> <li>*Y* document of particular relevance; the connot be considered to involve an indocument is combined with one or moments, such combination being obvious in the art.</li> <li>*&amp;* document member of the same patent</li> </ul>	the application but every underlying the laimed invention be considered to cument is taken alone laimed invention ventive step when the ore other such docuus to a person skilled
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	rch report
2	7 April 2005	11/05/2005	
Name and r	nailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL – 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31–70) 340–3016	Authorized officer Schmidt, C.	



Interior nal Application No
PCT/EP2005/000319

C.(Continual	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	101/21/2003/000313		
	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	DE 196 52 885 A1 (BASF COATINGS AG, 48165 MUENSTER, DE) 25 June 1998 (1998-06-25) column 6, line 10 - column 7, line 60	_ 1-10		
		•		

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interr nal Application No
PCT/EP2005/000319

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2003223060	A1	04-12-2003	AU	2003224988 A1	19-12-2003
		•	EP WO	1514083 At	16-03-2005
				03102521 A1	11-12-2003
US 5717605	Α	10-02-1998	JP	3454881 B2	06-10-2003
			JP	7113689 A	02-05-1995
			JΡ	3469619 B2	25-11-2003
			JΡ	7120324 A	12-05-1995
			JP	8105799 A	23-04-1996
DE 19652885	A1	25-06-1998	NONE		



hales Aktenzeichen PCT/EP2005/000319

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 G01J3/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BIOSIS, INSPEC, WPI Data, PAJ

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SHIMADA M ET AL: "Melanin and blood concentration in a human skin model studied by multiple regression analysis: Assessment by Monte Carlo simulation" PHYSICS IN MEDICINE AND BIOLOGY, Bd. 46, Nr. 9, September 2001 (2001-09), Seiten 2397-2406, XP002325296 ISSN: 0031-9155 Seite 2398, Absatz 2.2 - Seite 2399	1-10
(	US 2003/223060 A1 (GRAF JOHN FREDERICK ET AL) 4. Dezember 2003 (2003-12-04) Absätze '0022!, '0033!, '0035!	1-10
<b>\</b>	US 5 717 605 A (KOMIYA ET AL) 10. Februar 1998 (1998-02-10) Zusammenfassung	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden
*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist  "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

schenen zu lassen, oder durch die das verorienitischungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

Veröffentlichung eine Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist Son oder die aus einem anderen besonderen.

Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach

dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. April 2005	11/05/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Schmidt, C.



Interremalales Aktenzelchen
PCT/EP2005/000319

(ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 52 885 A1 (BASF COATINGS AG, 48165 MUENSTER, DE) 25. Juni 1998 (1998-06-25) Spalte 6, Zeile 10 - Spalte 7, Zeile 60	1-10
		-
		-
	-	

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ales Aktenzeichen PCT/EP2005/000319

Im Recherchenbericht . angeführtes Patentdokumen	nt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003223060	A1	04-12-2003	AU EP WO	2003224988 / 1514083 / 03102521 /	<b>A1</b>	19-12-2003 16-03-2005 11-12-2003
US 5717605	Α	10-02-1998	JP JP JP JP JP	3454881 E 7113689 / 3469619 E 7120324 / 8105799 /	A 32 A	06-10-2003 02-05-1995 25-11-2003 12-05-1995 23-04-1996
DE 19652885	A1	25-06-1998	KEINE			